

0006254129

WPI ACC NO: 1993-045539/199305

Fluorine-contg. water- and oil-repellent anti-staining soiling compsns. -
are free of chlorinated solvents and fixing at room temp. on textiles,
carpets, concrete, paper, leather and wood

Patent Assignee: MINNESOTA MINING & MFG CO (MINN)

Inventor: ALLEWAERT K; COPPENS D; FIEUWS F

Patent Family (10 patents, 19 countries)

Patent

Application

Number	Kind	Date	Number	Kind	Date	Update
WO 1993001348	A1	19930121	WO 1992US5531	A	19920629	199305 B
AU 199222992	A	19930211	AU 199222992	A	19920629	199321 E
EP 593617	A1	19940427	EP 1992915103	A	19920629	199417 E
			WO 1992US5531	A	19920629	
AU 653629	B	19941006	AU 199222992	A	19920629	199441 E
JP 6509146	W	19941013	WO 1992US5531	A	19920629	199445 E
			JP 1993502300	A	19920629	
US 5370919	A	19941206	US 1991728111	A	19910710	199503 E
			US 1992973227	A	19921106	
EP 593617	B1	19960508	EP 1992915103	A	19920629	199623 E
			WO 1992US5531	A	19920629	
DE 69210608	E	19960613	DE 69210608	A	19920629	199629 E
			EP 1992915103	A	19920629	
			WO 1992US5531	A	19920629	
KR 231226	B1	19991115	WO 1992US5531	A	19920629	200111 E
			KR 1994700022	A	19940105	
JP 3210336	B2	20010917	WO 1992US5531	A	19920629	200156 E
			JP 1993502300	A	19920629	

Priority Applications (no., kind, date): US 1992973227 A 19921106; US
1991728111 A 19910710

Alerting Abstract WO A1

Aq. treating compsn. providing water-and-oil-repellency, stain resistance
and dry soil resistance to fibrous materials contains in water:

(A) 0.3-30 wt.% water-soluble or -dispersible fluoro-aliphatic
(FA)gp.-contg. poly(oxyalkylene) (POA) cpd(s). with the FA and POA gps.
bonded together by heteroatom-contg. gps. and/or organic linking gps.

(B) 0-30 wt.% (so that (A):(B) = 1:20-20:1) solid non-tacky,
water-soluble or -dispersible anti-soiling agent which, upon drying,
renders the substrate non-tacky and soiling-resistant; and

(C) 0-60 wt.% environmentally-acceptable water-miscible org. solvent(s).

(A) is pref. an oligomer or polymer of formula (FA)_sZ((POA)_yZ1B)_t (I) or
(FA)_sZ((POA)_yZ1B1)_{yw} (II) (where FA = fluoroaliphatic gp. pref. of 3-20C; Z
and Z1 = covalent linking gps.; POA = 2-4C alkylene gp.; y = integer
(individual cpds.) or (mixts.) of at least 4 (pref. 15-125) or 180 or
higher; B = H or monovalent terminal org. gp.; B1 = as for B or a valence
bond, with the proviso that at least one B1 is a valence bond
interconnecting a Z-bonded POA gp. to another Z; s = integer of 1-25 or
higher; t = integer of 1-60 or higher; and w = integer of 1-30 or higher).

Anti-soiling agent (B) is pref. a brittle polymeric resin, styrene/maleic
anhydride (MA) copolymer (or salt), vinyl acetate/MA copolymer, colloidal
alumina, colloidal SiO₂ suspension, polyvinyl pyrrolidone,
polycarbonate/acrylic acid copolymer, CMC, carboxyl-contg. resin or
water-sol MF condensate.

Solvent (C) is pref. a low toxicity, low flammability, evaporable
solvent, esp. an alcohol, water-miscible ether, glycol ether, lower ester
of a monoalkyl ether, ethylene glycol and/or propylene glycol.

USE/ADVANTAGE - Used on textile fabrics, carpets, concrete, paper,
leather or wood, the compsn. being free of chlorinated solvents and drying

at room temp. without the need for a thermal cure

Equivalent Alerting Abstract US A

Prodn. of a fibrous substrate comprises: (1) contacting the fibrous substrate which is a textile fibre or filament, or a finished or fabricated fibrous article, with an aq. treating soln. comprising (a) 0.3-30 wt.% of a water sol. or dispersible fluoroaliphatic radical contg. poly(oxyalkylene) cpd. or a compsn. comprising a mixt. or such poly(oxyalkylene) cpds. having monovalent fluoroaliphatic radical(s) and one or more poly(oxyalkylene) moiety, the fluoroaliphatic radicals and poly(oxyalkylene) moieties being bonded together by hetero atom contg. gps. or organic linking gp. or combinations of such gps.; (b) 0.3-30 wt.% of solid, non-tacky, water-sol. or water dispersible anti-soiling agent which is a brittle polymeric resin, colloidal alumina or colloidal silica and which, upon drying of the compsn. at ambient temp., is capable of rendering the substrate non-tacky and resistant to soiling; and (c) water, with the proviso that the ratio of (a) to (b) be 1-20:20-1 by spraying, dipping, coating, padding, foam or roller coating application or a combination; and (2) allowing the treated substrate to dry at ambient temp..

USE/ADVANTAGE - Imparting oil and water repellency to textiles. Good water- and oil-repellency, stain resistance and dry soil resistance. Chlorinated solvents are not used.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表平6-509146

第3部門第5区分

(43)公表日 平成6年(1994)10月13日

(51)Int.Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I
D 0 6 M 15/277		7199-3B	
C 0 8 L 33/14	L H T	7921-4 J	
71/02	L Q C	9167-4 J	
C 0 9 K 3/18	1 0 2	8318-4H	
		7199-3B	
		D 2 1 H 1/ 34	E
	審査請求	未請求	予備審査請求 有 (全 12 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平5-502300	(71)出願人	ミネソタ マイニング アンド マニフ ァクチャリング カンパニー
(86) (22)出願日	平成4年(1992)6月29日		アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427,
(85)翻訳文提出日	平成6年(1994)1月7日		セントポール, ポスト オフィス ボック ス 33427, スリーエム センター
(86)国際出願番号	P C T / U S 9 2 / 0 5 5 3 1	(72)発明者	ヒューズ, フランシスカ
(87)国際公開番号	W O 9 3 / 0 1 3 4 8		アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427,
(87)国際公開日	平成5年(1993)1月21日		セントポール, ポスト オフィス ボック ス 33427
(31)優先権主張番号	7 2 8 , 1 1 1	(74)代理人	弁理士 石田 敬 (外3名)
(32)優先日	1991年7月10日		
(33)優先権主張国	米国 (U S)		
(81)指定国	EP (A T, B E, C H, D E, D K, E S, F R, G B, G R, I T, L U, M C, N L, S E), A U, C A, J P, K R		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 フルオロケミカル撥水性および撥油性処理組成物

(57)【要約】

本発明は、0.3～30重量%のフルオロ脂肪族基含有ポリ(オキシアルキレン)化合物、0.3～30重量%の耐汚染剤、並びに0～60重量%の環境上許容できる水混和性有機溶剤および水、を含む処理組成物に関する。この処理組成物は優れた撥水および撥油性、耐汚染性並びに耐乾燥汚染性を繊維布帛、カーペット、コンクリート、紙、皮革および羊毛に付与するために用いられる。

請求の範囲

1. 撥水および撥油性、耐汚染性並びに耐乾燥汚染性を繊維材料に付与するための水性処理組成物であって、前記の組成物は、

a) 0.3～30重量%の水溶性または水分散性フルオロ脂肪族基含有ポリ(オキシアルキレン)化合物、または、一つ以上の一価のフルオロ脂肪族基および一つ以上のポリ(オキシアルキレン)部分を有するこのようなポリ(オキシアルキレン)化合物の混合物を含む組成物であって、前記のフルオロ脂肪族基およびポリ(オキシアルキレン)部分がヘテロ原子含有基もしくは有機結合基またはこのような基の組み合わせにより結合されているような化合物または組成物、および、

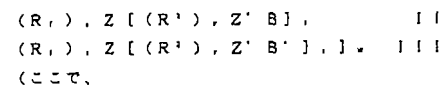
b) 0.3～30重量%の固体で、不粘性で、水溶性または水分散性の耐汚染剤であって、組成物の乾燥時に基材を不粘性で耐汚染性にする事ができる耐汚染剤、および、

c) 水、

を含み、但し、成分(a)の成分(b)に対する比は1:20～20:1であるような組成物。

2. 60重量%の少なくとも一種の環境上許容できる水混和性有機溶剤を含む請求項1に記載の処理組成物。

3. フルオロ脂肪族基含有ポリ(オキシアルキレン)化合物が一級式、



(ここで、

R_1 はフルオロ脂肪族基であり、

Z は、 R_1 および (R^1) 、部分が共有結合的に結合されている結

合であり、

(R^1) は、ポリ(オキシアルキレン)部分であって、 R^1 は2～4個の炭素原子を有するオキシアルキレン基であり、 y は少なくとも4、好ましくは15～125であり、180以上でありうる整数(上式が個々の化合物の式である場合)または数(上式が混合物の式である場合)であり、

B は水素原子または一価の末端有機基であり、

B^1 は B または原子価結合であり、但し、少なくとも一つの B^1 が Z -結合した R^1 基をもう一つの Z と相互結合する原子価結合であり、

Z^1 は B または B^1 および R^1 が共有結合的に結合されている結合であり、

s は少なくとも1の整数または数であり、25以上になることができ、

t は少なくとも1の整数または数であり、80以上になることができ、

w は1より大きい整数または数であり、30以上になることができる。)

を有する請求項1に記載の処理組成物。

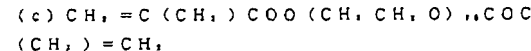
4. フルオロ脂肪族基含有ポリ(オキシアルキレン)化合物が3～20個の炭素原子を有するフルオロアルキル基を含む請求項1に記載の処理組成物。

5. ポリ(オキシアルキレン)化合物が4～180個のエチレンおよび/またはプロピレン基を含む請求項1に記載の処理組成物。

6. 前記のポリ(オキシアルキレン)化合物が

(a) $C, F, SO, N(CH_2)_C, H, OCOCH=CH,$

(b) $CH_2=C(CH_2)_COO(CH_2, CH_2, O), H$ および、



の copolymer である請求項1に記載の処理組成物。

7. $a : (b+c)$ の重量比が1:1であり、 $b : c$ が3:1である請求項1に記載の処理組成物。

8. 水混和性有機溶剤が低い毒性および引火性並びに適用後に除去されるように適切な蒸発速度を有する請求項2に記載の処理組成物。

9. 水混和性有機溶剤がアルコール、水混和性エーテル、グリコールエーテル、(モノアルキルエーテル、エチレングリコールまたはプロピレングリコール)の低級エステル、およびそれらの混合物である請求項2に記載の処理組成物。

10. 耐汚染剤が、脆いポリマー樹脂、スチレン-無水マレイン酸 copolymer およびその塩、コロイドアルミナ、シリカのコロイド懸濁液、ポリビニルピロリドン、ポリアクリレート/アクリル酸 copolymer、ビニルアセテート/無水マレイン酸 copolymer、カルボキシメチルセルロース、カルボキシ含有樹脂および水溶性メラミンホルムアルデヒド縮合物を含む請求項1に記載の処理組成物。

11. 基材に撥水および撥油性、耐汚染性並びに耐乾燥汚染性を提供する方法であって、(a) 前記の基材を請求項1に記載の水性処理溶液に接触させること、および(b) 処理された基材を周囲温度にて乾燥させることの工程を含む方法。

12. 前記の基材が繊維布帛、カーペット、コンクリート、紙、皮革または木材である請求項11に記載の方法。

13. 撥水および撥油性、耐汚染性並びに耐乾燥汚染性を有する処理された基材であって、前記の基材上に請求項1に記載の組成物のコーティングを含む基材。

14. 基材が繊維布帛、カーペット、コンクリート、紙、皮革または木材である請求項13に記載の処理された基材。

フルオロケミカル撥水性および撥油性処理組成物

本発明は、撥水および撥油性並びに耐汚染性を繊維および他の材料に付与するためのフルオロ脂肪族基および耐汚染剤を含む処理組成物に関する。

更に、本発明は処理組成物の製造方法および処理組成物により処理された基材に関する。

布帛およびカーペット並びに種々の他の基材から汚点およびシミを取り除く必要性は良く知られる。

撥水および撥油性を付与するためにフルオロ脂肪族基を含むフルオロケミカルにより紡績繊維を処理することは、暫くの間、知られてきた。例えば、米国特許第3,574,791号(ShermanおよびSmith)および米国特許第3,728,151号(ShermanおよびSmith)は、少なくとも2種の異なるセグメントを有し、その1種は高度にフッ素化され、疎油性であり、もう一種は水溶性または水和性であるブロックもしくはグラフトコポリマーまたはブロックおよびグラフトコポリマーを含む比較的高分子量の材料を開示している。水溶性と性または水和性セグメントはエーテル酸素原子のような特定の溶媒と性極性基を含む複数の構造単位を含む。米国特許第3,815,167号(SchullisおよびSherman)は、アルデヒド含有プレポリマーにより現場架橋したポリアルケングリコールおよびフルオロ脂肪族モノマーの処理を適用し、洗濯の間に合成繊維にシミ取りをした。米国特許第4,043,864号(ShermanおよびSmith)は、(a)非ビニル系フッ素を含まない重合性エチレン系不飽和モノマーから誘導される特定の非水溶性付加重合体の少なくとも1つの相、および(b)少な

またはメタクリレートの水溶性を付与する。

米国特許第3,787,351号(Olson)は、充填剤入りまたは補強合成樹脂複合材中で湿潤剤として作用するオリゴマーを開示しており、このオリゴマーは可溶性ポリ(オキシアルキレン)部分に架橋した複数のフルオロ脂肪族基を有する。

米国特許第3,920,614号(Kirimotoら)は、少なくとも25重量%の重合性フルオロアルキルモノマーおよび5〜50重量%のポリ(オキシエチレン)単位含有アクリレートまたはメタクリレートを共重合することにより製造される汚染物開放特性を有する撥水および撥水性コポリマーを開示している。このコポリマーは、任意にモノマーおよび/またはアクリロニトリルもしくはメタクリロニトリルを含みうる。

米国特許第4,289,892号(Sech)は、気泡安定剤としてフルオロ脂肪族置換ポリ(オキシアルキレン)ポリオールを用いて、高密度または低密度および均一な気泡構造を有する剛直または柔軟なポリウレタンフォームを製造することを開示している。

米国特許第4,859,754号(Maekawaら)は、親水性部分としてポリオキシアルキレン鎖を有する親水性部分および親油性部分を有する両性モノマーおよびアクリレートまたはメタクリレートのポリフッ素化基含有モノマーを共重合することにより得られるポリフッ素化基含有コポリマーを含む撥水および撥油剤を開示している。

米国特許第4,795,793号(Akimotoら)は、(a)炭素数4〜20のペルフルオロアルキル基を有する重合性化合物による構成単位を30〜90重量%、(b)アクリル酸またはメタクリル酸のシクロヘキシルまたはベンジルエステルによる構成単位を10〜59重量%、および、(c)ポリエチレングリコールジアクリレートおよびN-メチロールアクリルアミドからなる群より選ばれる少なくとも

くとも3個の炭素原子のフルオロ脂肪族基を含む特定の非水溶性のフッ素化された成分の少なくとも1つの相、を含む耐久性を持った耐汚染性カーペットを提供するコーティングを開示している。フッ素化された成分を生成するモノマーは、ジカルボン酸、グリコール、ジアミン、ヒドロキシアミド等を含みうる。米国特許第4,264,484号(Patel)は、非ビニル系フッ素を含まない重合性エチレン系不飽和モノマーから誘導され、約25℃より高い少なくとも1つの主要な転移温度を有する非水溶性付加重合体、および25℃より高い少なくとも1つの主要な転移温度を有する非水溶性フルオロ脂肪族基-および脂肪族塩素-含有エステル、を含む液体のカーペット処理組成物を開示している。しかし、このような処理組成物は、加熱のような処理工程が一般的に適用される紡績繊維のミル処理を主として意図している。

米国再発行特許第30,337号および米国特許第4,160,777号(Loudus)は、洗浄剤相溶性有機フルオロケミカル化合物および再付着防止剤、例えば、ステレンおよび無水マレイン酸の加水分解されたコポリマーのアンモニウム塩を含む組成物を開示しており、この組成物は、撥水および撥油性並びに耐汚染性を、紡績繊維および紡績繊維を洗浄するためのこのような組成物を含む洗浄剤溶液に付与し、洗浄すると同時に撥水および撥油性並びに耐汚染性を前記の紡績繊維に付与する。

米国特許第3,654,244号(Pittmanら)は、繊維材料に耐汚染性および汚染開放性の両方を付与するポリマーを開示している。このポリマーは、少なくとも2種類の異なるモノマーのコポリマー生成物であり、片方は3〜18個の炭素数の過フッ素化された末端ペルフルオロアルキル基を含むアクリレートまたはメタクリレートの疎油性を付与し、もう一方は特定の炭化水素アルコールのアクリレート

1種による構成単位を0.1〜10重量%、の量で含むフッ素含有コポリマーを開示している。

米国特許第3,748,268号(Loudas)は、低揮発性の炭化水素溶剤、水、界面活性剤、有機補助溶剤および耐汚染剤を含む汚れおよびシミ除去剤として有用な安定な相組成物を開示している。有機補助溶剤として用いられるのは、トリクロロエチレンまたはペルクロロエチレンのような塩素化アルキレン、またはベンゼン、トルエンおよびキシレンのような芳香族炭化水素である。有用な耐汚染剤は、短いポリマー樹脂、例えば、ステレン-無水マレイン酸コポリマー、コロイドアルミナ、シリカのコロイド懸濁液、ポリビニルピロリドン、ポリアクリレート/アクリル酸コポリマー、ビニルアセテート/無水マレイン酸コポリマー、カルボキシメチルセルロース、カルボキシル含有樹脂および水溶性メラミンホルムアルデヒド縮合物を含む。

米国特許第3,901,727号(Loudas)は、水性媒体中に(a)非油性で不粘着性膜に乾燥できる水分散性洗浄剤、(b)ステレン-無水マレイン酸コポリマーのアンモニウム塩でありうる水分散性有機カルボキシル含有材料、(c)水分散性ルイス塩基、(d)亜鉛またはジルコニウム配位錯体、および(e)約pHが8で水分散性であるフルオロケミカル化合物を有する容器安定性の水希釈性アルカリ洗浄剤が酸性価を有し、撥水および撥油性を付与することができる亜鉛またはジルコニウム塩を形成することを開示している。

米国特許第4,419,298号(Falk)は、ジェム-ジペルフルオロアルキル基を有する酸のアンモニウムおよびアミン塩はセルロース系およびポリアミド系材料に撥水および撥油性を付与するのに有用であることを開示している。ステレン-無水マレイン酸ポリマーは、水溶性エマルジョン中で局所適用のために有用なジェム-ジペルフル

オロアルキル基含有酸のアミノニウムまたはアミン塩を含むサイジング剤として開示されている。

米国特許第4,107,055号(Sukornick)は、ステレンー無水マレイン酸コポリマーのような室温より高いガラス転移温度を有するポリマー、イオン性非高分子フッ素化界面活性剤および担体を含む市席コーティング組成物を記載している。

米国特許第4,681,790号(Fong)は、フルオロケミカル化合物A、界面活性剤との使用効果を有することで知られるフルオロケミカル化合物およびフルオロケミカル化合物B、フルオロ脂肪族基含有ポリ(オキシアルキレン)および水混和性溶剤を含む、撥水および撥油性並びに耐汚染性を付与するような処理組成物を記載している。

米国特許第4,888,762号(Howells)はカチオン性および非イオン性フルオロケミカルの混合物、フルオロケミカルポリ(オキシアルキレン)および/または炭化水素非イオン性界面活性剤の配合物を記載している。

米国特許第4,788,287号および米国特許第4,792,354号(Mastuo)らは、少なくとも二つの末端セグメントおよび一つの中間セグメントを有し、800~20,000の分子量を有し、ここで、各々の末端セグメントは-C(=O)NH-結合基により結合される少なくとも一つのポリフルオロアルキル基を含み、中間セグメントは一分子中に少なくとも二つの-C(=O)NH-結合基を含むウレタンオリゴマーであり、前記の末端および中間セグメントは-C(=O)NH-結合基により結合されているような撥水および撥油性化合物を開示している。Mastuoらのウレタンオリゴマーは、更に親水性分子鎖を含む。

上記の参考文献は、紡績繊維に適用しうるフルオロケミカル化合物または処理組成物を開示している。これらの公知のフルオロケミカル処理剤は、毒性および環境の立場からまたは許容されない塩素

化された溶剤を含むという欠点を有する。塩素化された溶剤を含まずに、環境上より許容できる処理剤は、不十分な撥水および撥油性を有する。

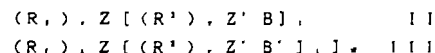
本発明は、一つの態様において、熱硬化の必要性なしに撥水、撥油性並びに耐汚染性および耐乾燥汚染性を繊維材料に付与するための水性処理組成物を提供し、前記の組成物は、

a) 0.3~30重量%の水溶性または水分散性フルオロ脂肪族基含有ポリ(オキシアルキレン)化合物、または、一つ以上の一価のフルオロ脂肪族基および一つ以上のポリ(オキシアルキレン)部分を有するこのようなポリ(オキシアルキレン)化合物の混合物を含む組成物であって、前記のフルオロ脂肪族基およびポリ(オキシアルキレン)部分はヘテロ原子含有基もしくは有機結合基またはこのような基の組み合わせにより結合されているような化合物または組成物、および、

b) 0.3~30重量%の固体で、不粘性で、水溶性または水分散性の耐汚染剤であって、組成物の乾燥時に基材を不粘性で耐汚染性にすることができる耐汚染剤、および、

c) 水、
を含み、但し、成分(a)の成分(b)に対する比は1:20~20:1である。本組成物は、任意に80重量%までの少なくとも一種の環境上許容できる水混和性有機溶剤を含む。

フルオロ脂肪族基含有ポリ(オキシアルキレン)化合物は、フルオロ脂肪族オリゴマーまたはポリマー(以下、オリゴマーという語は、特に断らないかぎりポリマーを含む)であってよく、以下の一般式で表される。



ここで、

R_1 はフルオロ脂肪族基であり、

Z は、 R_1 および $(R^1)_x$ 、部分が共有結合的に結合されている結合であり、

$(R^1)_x$ は、ポリ(オキシアルキレン)部分であって、 R^1 は2~4個の炭素原子を有するオキシアルキレン基であり、 x は少なくとも4、好ましくは15~125であり、180以上でありうる整数(上式が個々の化合物の式である場合)または数(上式が混合物の式である場合)であり、

B は水素原子または一価の末端有機基であり、

B' は B または原子価結合であり、但し、少なくとも一つの B' が Z -結合した R^1 基をもう一つの Z と相互結合する原子価結合であり、

Z' は B または B' および R^1 が共有結合的に結合されている結合であり、

s は少なくとも1の整数または数であり、25以上になることができ、

t は少なくとも1の整数または数であり、60以上になることができ、

w は1より大きい整数または数であり、30以上になることができる。

式IおよびIIにおいて、複数の R_1 基が存在する場合、それらは同一または異なっている。このことは複数の R^1 、 B 、 B' および式IIにおいて複数の s 、 y および t にも適用する。

R_1 は安定な、不活性の、無活性の、好ましくは一価部分であり、疎油性および親水性の両方である。フッ素化されたオリゴマーは、好ましくは2~25の R_1 基を含み、好ましくはオリゴマーの総重

量基準で約5~約30%、より好ましくは約8~約20%のフッ素を含み、フッ素は本質的に R_1 基中に存在する。 R_1 は、好ましくは少なくとも3個の炭素原子、より好ましくは3~約20個の炭素原子および最も好ましくは約6~約12個の炭素原子を含む。 R_1 は重合性のオレフィン系不飽和がなく、任意に酸素、2価または6価の硫黄または窒素のようなカテナリーヘテロ原子を含むことができる。各々の R_1 は約40~約78重量%のフッ素、より好ましくは約50~78重量%のフッ素を含むことが好ましい。 R_1 基の末端部分は十分にフッ素化された末端基を含む。この末端基は、好ましくは、例えば、 CF_3 、 CF_2 、 CF 、 $(CF_2)_n$ 、 CF_2 、 CF 、 SF_2 のような少なくとも7個のフッ素原子を含む。 C, F, \dots で表される過フッ素化された脂肪族基は、 R_1 の最も好ましい態様である。

一般に、オリゴマーは約5~40重量%、好ましくは約10~30重量%の炭素に結合されたフッ素を含む。もしフッ素含有率が約10重量%より小さければ、実践的でない多量のオリゴマーを一般に必要とし、一方、フッ素含有率が約35重量%より大きければ、オリゴマーは溶解度が低すぎて有効ではない。

もしポリ(オキシアルキレン)基、 $(R_1)_s$ 、 R^1 が2~4個の炭素原子を有するオキシアルキレン基、例えば、 $-OCH_2CH_2-$ 、 $-OCH_2CH_2CH_2-$ 、 $-OCH(CH_3)CH_2-$ 、および $-OCH(CH_3)CH(CH_3)-$ であれば、前記のポリオキシアルキレン中のオキシアルキレン単位は、ポリ(オキシプロピレン)と同一であるか、またはヘテロ直鎖もしくは分枝鎖またはランダム分布したオキシエチレンおよびオキシプロピレン単位として、或いは、直鎖もしくは分枝鎖のオキシエチレン単位のプロックおよびオキシプロピレン単位のプロックとして、混合物で存在する。

特表平6-509146 (5)

オキシプロピレン鎖は1以上の鎖状結合により連られても、またはそれらを含んでもよい。前記の鎖状結合が3以上の原子価を有する場合、オキシアルキレン単位のブロックの分枝鎖を得るための手段を与える。オリゴマー中のポリ(オキシアルキレン)基は、同一であっても、異なってもよく、それらは副基であってもよい。ポリ(オキシアルキレン)基の分子量は約500~2,500およびそれ以上、例えば、100,000~200,000またはそれ以上であってよい。

結合、ZおよびZ'の機能はフルオロ脂肪族基、R₁、ポリ(オキシアルキレン)部分、(R²)、並びにBおよびB'をオリグマー中にともに共有結合的に結合することであり、ZおよびZ'は例えば、フルオロ脂肪族基の炭素原子が直接ポリ(オキシアルキレン)部分に結合または連結している場合、原子価結合であってもよい。ZおよびZ'の各々は一つ以上の結合基、例えば、多価脂肪族および多価芳香族、オキシ、チオ、カルボニル、スルホン、スルホキシ、ホスホキシ、アミンおよびそれらの組み合わせ、例えば、オキシアルキレン、イミナルキレン、イミノアリーレン、スルホンアミド、カルボンアミド、スルホンアミドアルキレン、カルボンアミドアルキレン、ウレタン、ウレアおよびエステルも含んでよい。特定のオリグマーの結合ZおよびZ'は、このようなオリグマーの製造の容易性およびその必要な前駆体の有用性に支配される。例示の結合基Zはエチレン、イソブチレン、ヘキシレンおよびメチレンジシクロヘキシレンのような2〜20個の炭素原子を有するアルキレン基、-CH₂、C₂H₄、CH₂=-および-C₂H₄、CH₂、C₂H₄、-のような20個までの炭素原子を有するアラルキレン基、トリレン、-C₆H₄、(C₆H₄)₂-のようなアリーレン基、-(C₆H₄、O)₂、C₆H₄-（ここで、nは1〜約5までである）のよう

ポリアクリレートは特に有用なポリアルキレンの種類であり、それらは、例えば、フルオロ脂肪族基含有アクリレートとポリ（オキシアルキレン）アクリレート、例えば、モノアクリレートもしくはジアクリレートまたはそれらの混合物とのラジカル共重合により製造されうる。例えば、フルオロ脂肪族アクリレート、 $R^1, R^2-O-C \equiv CH=CH_2$ （ここで、 R^1 は、例えば、スルホンアミドアルキレン、カルボンアミドアルキレンまたはアルキレン）、例えば、 $C_6F_{13}SO_2N(C_6H_5)CH_2CH_2O-C \equiv CH=CH_2$ はポリ（オキシアルキレン）モノアクリレート、 $CH_2=CHC(O)(R^3)OCH_2$ と共重合してポリアクリレートオキシアルキレンを製造する。

本発明に有用なフルオロ脂肪族基含有ポリ（オキシアルキレン）化合物およびその製造法の更なる説明は、米国特許第3,787,351号（Olson）、米国特許第4,288,992号（Soch）、米国特許第3,654,244号（Pittmanら）、米国特許第3,920,614号（Kirimotoら）、米国特許第4,681,790号（Fong）、米国特許第4,795,793号（Animotoら）、米国特許第4,859,754号（Maekawaら）および米国特許第4,792,351号（Nastulaら）から知られる。

本発明の好ましい懸液において、フルオロ脂肪族基含有ポリ（オキシアルキレン）化合物は、3～20個の炭素原子を有するフルオロアルキル基を含み、ここで、ペルフルオロアルキル基が特に好ましい。

更に好ましい態様において、ポリ(オキシアルキレン)化合物は4～180個の、好ましくは15～125個のエチレンおよび/またはプロキレン基を含む。

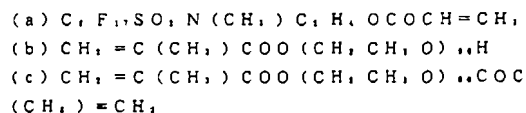
フルオロ脂肪族基含有ポリ(オキシアルネレン)化合物中で最も好ましい化合物は

なポリオキシアルキレン基、およびこれらの基の種々の組み合わせである。このような基は、他のヘテロ部分（-O-を除く）を含んでもよく、-S-および-N-を含む。しかし、好ましくはZは活性水素原子を有する遊離基である。

上記の乙およびZ' から、これらの結合は幅広い種々の構造を有することができることが明らかであり、実際、いずれかが原子価結合である場合、それは構造として存在しない。しかし、乙またはZ' がどんなに大きくとも、フッ素含有量(R_Fが存在する位置)は上記説明中の上記に示した範囲内であり、一般に、オリゴマーの乙およびZ' の総含有量は、好ましくはオリゴマーの10重量%より小さい。一価の末端有機基、BはZ' を通してポリオキシアルキレン基に共有結的に結合されている基である。

Bの性質は変化しうるが、好ましくはそれは、オキシアルキレンの望ましい溶解度を確立する、または維持するためにポリ(オキシアルキレン)部分を補足するものである。Bの基は水素原子、C、H、C(O)-のようなアルシル、メチル、ヒドロキシエチル、ヒドロキシプロピル、メルカプトエチルおよびアミノエチルのようなアルキル、好ましくは低級アルキル、またはフェニル、クロロフェニル、メトキシフェニル、ノルフェニル、ヒドロキシフェニルおよびアミノフェニルのようなアリールであってもよい。一般に、Z'は(R²)、Z' B部分の50重量%より小さいであらう。

本発明に用いるフルオロ脂肪族高含有オキシアルキレンポリウレタンは、種々の公知の方法、例えば、縮合、ラジカルまたはイオン重合または共重合により、溶液、懸濁または塊重合技術、(例えば、"Preparative Methods of Polymer Chemistry", SorensonおよびCampbell, 第二版, Interscience Publishers, (1988)を参照されたい。)を用いて製造されうる。



のポリ(オキシアルキレン)コポリマーであり、好ましくは a : (b + c) は 1 : 1 の重量比であり、b : c は 3 : 1 の重量比である。

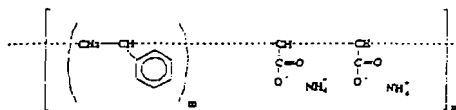
耐汚染剤は固体の不粘着性の水溶性または水分散性材料であり、組成物の乾燥時に基材を不粘着性および耐汚染性にすることができ、材料として定義される。耐汚染剤の混合物も用いられる。

有用な耐汚染剤は、脆いポリマー樹脂、例えば、スチレン-無水マレイン酸コポリマーまたはその塩（例えば、Atochem から入手可能な SMA（商標）樹脂）、コロイドアルミナ（例えば、Vista Chemical Company から入手可能な Catapal（商標）および Dispal（商標）アルミナ）、シリカのコロイド懸濁液（例えば、Nalco Chemical Company から入手可能な Nalco（商標）シリカ）、ポリビニルピロリドン、ポリアクリレート/アクリル酸コポリマー（例えば、Rohm and Haas から入手可能な Rhoplex（商標）樹脂）、ビニルアセテート/無水マレイン酸コポリマー（例えば、Nonsanto から入手可能な VAMA 樹脂）、カルボキシメチルセルロース、カルボキシ含有樹脂（例えば、B. P. Goodrich から入手可能な Carboset（商標）樹脂）および水溶性メラミンホルムアルデヒド縮合物を含む。

好ましい化合物はスチレン／無水マレイン酸樹脂の塩であり、スチレンおよび無水マレイン酸の低分子量共重合体である。スチレン／無水マレイン酸樹脂の塩はアンモニア水中で容易に加水分解され、例えば、脱汚染剤として用いられる。

典型的な水溶液の化学構造は次の通りである。

m は 1 ~ 3 であり、
n は 5 ~ 8 である。



これらの製品はAtochem からSMA(商標) 樹脂として市販されている。

環境上許容される水混和性有機溶剤は、もし用いられるならば、好ましくは低い毒性、例えば、溶剤は好ましくは、ドイツでドイツ排出規制(TA-Luft) のクラスII またはIII に分類されるような毒性を有する。

有機溶剤は、もし用いられるならば、好ましくは、適用の後に除去できるように、ジエチルエーテルに対して 2, 0 0 0 より低い適切な蒸発速度を有する。

有用な有機溶剤は、少なくとも部分的に水混和性であり、例えば、アルコール、水混和性エーテル(例えば、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル)、水混和性グリコールエーテル(例えば、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル)、エチレングリコールまたはプロピレングリコールのモノアルキルエーテルの低級エステル(例えば、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート)であり、全て、Union Carbide、Dow Chemical また

せにより適用されうる。処理組成物は、優れた撥水および撥油性、耐汚染性並びに耐乾燥汚染性を市席、カーペット、コンクリート、紙、皮革および木材に付与するために用いられる。

本発明は、更に次の実施例により例示され、ここで、全ての部は特にことわらない限り重量部である。

実施例に用いる出発材料は次のように製造される。

a) フルオロ脂肪族基含有ポリ(オキシアルキレン)化合物(成分A)は、次の成分を次の割合で混合することにより製造される。

重量比	成分
3 0	等重量部のAおよびBモノマーの複合コポリマーであって、 (A) $C_6F_{11}SO_2N(CH_2)C_6H_4OOCCH=CH_2$ 並びに、 (B) 約分子量 4, 0 0 0 のポリエチレングリコール(Carbomax 4000)のメタクリレートエステルであって、 (a) $CH_2=C(CH_3)COO(CH_2CH_2O)_nH$ および、 (b) $CH_2=C(CH_3)COO(CH_2CH_2O)_nCOO(CH_2)_mCH_3$ を含むメタクリレートエステル
7	分子量約 4, 0 0 0 のポリエチレングリコール(Carbomax 4000)
5 5	水
7	エチレングリコール
1	アセテート

b) 耐汚染剤

耐汚染剤、成分Bの15%固体溶液の製造の手順は、一徹しく攪拌しながら、533gの水を容器に入れ、100gのス

特表平6-509146 (6)

はHoechst から市販されている。有機溶剤の混合物も用いられる。

更に、本発明の処理組成物は、効果を増加する、または物理的な外観を向上する他の要素を含んでもよい。例えば、これらの組成物は、組成物を使用に対してより適切にしたり、劣化または変質を受けにくくする要素を含んでもよい。このような要素は、貯蔵および/または輸送容器の腐食を抑制するための亜硝酸ナトリウムおよび/またはモルホリンのような腐食防止剤、長期間貯蔵の間に貯蔵容器の浸出により起こる金属汚染を抑制するための商品名 "Versenol" (商標) で市販されるようなキレート化剤を含む。

少量の添加剤、例えば、約1重量%の3, 5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール(商品名スルホニル61)、n-ペンタノール、またはシクロヘキサノールは貯蔵寿命を向上し、沈殿および沈降物を抑制するように組成物を安定化する。芳香剤、殺菌剤材料、脱泡剤等のような他の要素も加えられてもよい。

新規組成物の粘度は、種々の一般的な増粘剤、例えば、カルボキシメチルセルロース増粘剤、ヒドロキシプロピルメチルセルロース増粘剤、アクリレート増粘剤の添加により幅広い範囲に変更されてもよい。

本発明により処理される基材は、紡績繊維またはフィラメント、および仕上げされたまたは織物の繊維製品、例えば、市席、カーペット、紙、台紙、皮革等を含む。市席は、綿および羊毛のような天然繊維から製造された市席並びに、ナイロン、ポリオレフィン、アセテート、レーヨンアクリルおよびポリエステル繊維のような合成有機繊維から製造された市席を含む。

本発明の処理組成物は、便利には繊維基材および他の表面に、噴霧、浸漬、コーティング、パディング、フォームもしくはローラーコーティング適用法、またはこれらの方法の2つ以上の組み合わせ

テレン/無水マレイン酸コポリマー (Atochem Inc. から市販のSMA3 000)を加える。

ゆっくりと水酸化アンモニウム(28%)を34g加え、若干の発熱が起こる。

70~75℃に加熱し、温度を維持し、溶液になるまで行う。

室温に冷却した後、pHが8.5~9.3の約15%の活性耐汚染剤を含む若干黄色い粘性溶液を得る。

本発明の実施例および比較例は、撥水および撥油性を評価する試験市席試料に用い、噴霧試験、耐研削性試験および乾燥汚染試験を行った。試験市席試料を次の表に更に説明する。

基材	重量/m ²	パイル高さ
綿/ビスコース	(50/50)280g	
Gobelin*1(100%綿)	326g	
Gobelin*1(100%綿)	320g	
コットン-フラット	186g	
コットン-パイル	565g	+10mm
羊毛(100%)	520g	
アクリル(100%)	510g	+2mm
ポリエステル(100%)	229g	
ビスコース(100%)	335g	+0.5mm
綿/アクリル	(60/40)310g	
綿/ポリエステル	(65/35)227	
* Gobelin = 室内装飾材繊維物市席(wave cotton upholstery fabric)		

試験方法を下記に記す。

A. 撥水性試験(WR)

処理試料の耐水性汚染または撥水性を水/イソプロピルアルコー

ル試験を用いて測定し、処理された布帛の撥水性等級という言葉で表現する。100%水/0%イソプロピルアルコール混合物（最も浸透しにくい試験混合物）のみに浸透される、または耐性である処理された布帛は、等級0を与えられ、0%水/100%イソプロピルアルコール混合物（最も浸透しやすい試験混合物）に耐性である処理された布帛は、等級10を与えられる。他の中間的な値は他の水/イソプロピルアルコール混合物（ここで、水/イソプロピルアルコールのパーセント量は各々10の倍数である）を用いて決定された。結果は反復試験の平均として報告する。撥水性等級は、30秒間の接触後に布帛に浸透しなかった、または濡らした最も浸透しやすい混合物に対応する。

B. 撥水性試験 (OR)

処理されたカーペットおよび布帛試料の撥油性を米国繊維化学者および染色学者協会 (American Association of Textile Chemist and Colorists (AATCC)) 標準試験法NO. 118-1983により測定する。この試験は種々の表面張力の油による処理された布帛への浸透に対する耐性を基礎とする。最も低い浸透性の試験油であり、鉱油の商品であるNujol(商標)のみに耐性である処理された布帛には等級1を与え、一方、ヘプタン（最も高い浸透性の試験油）には8の値を与える。他の中間的な値は他の純粋な油または混合油を用いて下記のように決定される。

標準試験液体	
AATCC 撥油性	
等級数	組成物
1	Nujol (商標)
2	65:35 Nujol (商標):ヘキサデカン70° P(21°C)

および図1に示すような“Overhead Lighting Arrangement”と比較することにより行う。

乾燥汚染等級5はブランクに対する汚染が増加しないことを示し、乾燥汚染等級1は過剰な汚染を意味する。

E. 研摩撥油性 (Abrasion Oil Repellency, AOR)

この試験は、研摩および磨耗に対する耐性を評価することにより保護のためのフルオロケミカル仕上げの耐久性を測定する。この方法は、特定の研摩法の後の仕上げの撥油性を測定するための簡単な素早い方法を提供する。

フルオロケミカル処理の研摩および磨耗に対する耐久性は、AATCC クロックメーターモデルCM-1 (Atlas Electric Devices Co. から入手可能) 上でWETODRY TRI-M-ITE(商標) 研磨紙NO. 600(3M Company から市販)を用いて、5cm x 12.5cmの布帛試料を前後に20回、クランクを1秒間に1回転の速度で10回転させることにより研摩して測定される。上記のOR撥油性試験を研摩された試料に行い、忌避性等級をAORとして報告する。

F. 汚染物開放性試験 (Stain Release Test)

汚染剤を布帛上に5分間放置し、乾燥紙タオルで吸い取り、それから希釈された家庭用洗剤で（磨いて）洗浄し、水で（磨いて）濯ぎ、室温で乾燥させた。残りの汚染物を3M汚染物開放性等級のスケール（1は過剰な汚染、8は汚染がない）でその強度を評価した。

G. ウォークオン (Walk on) 試験 (WOS)

この試験において、布帛試料および選択された対照試料を特定の試験面積において通常の歩行にさらした。試験試料および対照試料は、異なる汚染物の程度または汚染物への暴露に対応するような予め決めた時間の後に取り除いた。これらの試験結果の等級は加速汚染試験法に記載した等級と同様である。

における容積基準

3	n-ヘキサデカン
4	n-テトラデカン
5	n-ドデカン
6	n-デカン
7	n-オクタン
8	n-ヘプタン

等級化された撥油性は30秒間の接触後に布帛に浸透しなかった、または濡らした最も浸透しやすい油（または混合油）に対応する。

C. スプレー等級試験 (SR)

スプレー等級試験、即ち、処理された基材の水による濡れに対する耐性をAATCC 試験法22-1977、“撥水性：スプレー試験”を用いて測定した。この測定法は米国繊維化学者および染色学者協会 (American Association of Textile Chemist and Colorists) および染色学者技術マニュアル、1977、53、245に記載されている。試料は0～100までのスケールで等級化され、0は基材の上部および下部表面の完全な濡れを示し、100は濡れがないことを示す。

D. 加速乾燥汚染試験 (Accelerated Dry Soil test (ADS))

この加速乾燥汚染試験は、使用の間に乾燥汚染に抵抗する布帛の傾向を測定する。14cm x 17cmのサイズの全4試料を、60個のフェルト直方体（1.5cm側面）を充填した加速汚染試験機中で3M標準カーペット乾燥汚染物（3M Companyから市販）を用いて、10分間の運転で汚染させる。汚染試験機から試料を取り出した後、過剰汚染物を圧縮空気ブロッキングして除去する。評価は、「評価面積」(“Evaluation Area”: AATCC 試験法124-1984参照)における3M耐汚染等級厚紙(3M Soil Resistance Rating Board, 3M Companyより入手可能)を、AATCC 試験法124-1984、セクション4.3

本発明は更に次の実施例により例示され、実施例中で特に指示がないかぎり全ての部は重量基準である。

実施例1～8

本発明の組成物を表1に記載する。成分AおよびBの量は上記に製造した溶剤の量である。表1中に記載する有機溶剤は下記の通りである。

BC : エチレングリコールモノブチルエーテル
 PnP : プロピレングリコールモノ-n-プロピルエーテル
 DPM : ジプロピレングリコールモノメチルエーテル
 PnB : プロピレングリコールモノ-n-ブチルエーテル
 PM : プロピレングリコールモノメチルエーテル
 PE : プロピレングリコールモノエチルエーテル
 DMM : プロピレングリコールジメチルエーテル
 IPA : イソプロパノール

表1

実施例	成分A フルオロケミカル	成分B 耐汚染樹脂	有機溶剤	水
0	5.8	5	---	89.2
1	5.8	5	25BC	84.2
2	5.8	5	25PnP	64.2
3	5.8	5	50DPM	39.2
4	5.8	5	25DPM	49.2
	5.8	5	15PnB	
5	5.8	5	25PM	54.2

特表平6-509146 (8)

	5.8	5	10 P n B	
6	5.8	5	22.5 P E	59.2
	5.8	5	7.5 P n B	
7	5.8	5	10 B C	54.2
	5.8	5	2.5 D M M	
8	5.8	5	44.6 I P A	44.6

これらの溶液はコットンフラット、コットンパイルおよび羊毛布帛上に、約50%濃度ピックアップで噴霧され、試料を試験する前に周囲温度にて24時間放置乾燥させられた。撥油性、撥水性、スプレー等蝕、研削撥油性および加速乾燥汚染をコットンフラット、コットンパイルおよび羊毛布帛上で評価し、結果を表I I a、I I bおよびI I cにそれぞれ示す。

表 I I a

(コットンフラット)

実施例	OR	WR	SR	AOR	ADS
0	8	8	50	5	2.5
1	6	10	70	5	2.5
2	5	7	50	4	2
3	8	10	70	6	3
4	5	9	70	4	2.5
5	5	8	70	5	2.5
6	6	8	50	5	4
7	3	9	50	3	4
8	5	5	50	4	4

表 I I b

(コットンパイル)

実施例	OR	WR	SR	AOR	ADS
0	4	8	70	4	2
1	4	4	70	3	2.5
2	4	2	70	2	2
3	4	2	50	3	4
4	3	2	70	2	2.5
5	4	2	70	4	3
6	5	4	70	4	3
7	0	2	70	0	3.5
8	3	2	70	2	3.5

表 I I c

(羊毛)

実施例	OR	WR	SR	AOR	ADS
0	3	1	50	1	2.5
1	6	3	70	3	2
2	5	1	70	1	2
3	8	4	75	5+	3
4	4	3	70	1	2
5	5	2	70	1	1
6	6	3	70	5	2
7	4	4	75	3	3
8	4	3	70	0	3

実施例 9 ~ 13

次の実施例において、フルオロポリマー（成分A）の耐汚染剤（成分B）に対する比を表I I Iに示すように変化させた。

表 I I I

実施例	成分A	成分B	有機溶剤	水
9	2.50	11.67	10PnB/25PM	50.83
10	3.33	10.0	10PnB/25PM	51.6
11	4.16	8.33	10PnB/25PM	52.5
12	5.00	6.67	10PnB/25PM	53.3
13	6.67	3.33	10PnB/25PM	55.0

これらの溶液は異なる市販試料上に噴霧され、周囲温度で乾燥させられ、実施例1~8のように試験された。コットンフラット、コットンパイルおよび羊毛布帛での試験結果を表I V a、I V bおよびI V cに示す。

表 I V a

(コットンフラット)

実施例	OR	WR	SR	AOR	ADS
9	3	4	50	2	3
10	4	8	50	2+	3
11	4	9	50	3	2.5
12	5	9	50	4	2.5

13	5	9	50	5	2.5
----	---	---	----	---	-----

表 I V b

(コットンパイル)

実施例	OR	WR	SR	AOR	ADS
9	3-	1	70	1	4
10	4	2	70	1	4
11	4	2	70	3	3.5
12	4	2+	70	4	2.5
13	5	4-	75	4	2.5

表 I V c

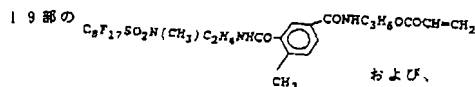
(羊毛)

実施例	OR	WR	SR	AOR	ADS
9	4	1	50	0	2.5
10	5	2	70	1	2
11	4+	3	70	1	2
12	6	3	70	2	2
13	6	3	70	1+	1.5

実施例 14 ~ 20

本発明の組成物が種々の市販基材上で優れた性能を有し、更に、全体の性能が、トリクロロエタンをベースとする配合物と同等か、またはより優れていることを示すために、実施例14~20において、実施例5に記載の組成物を表Vに示す種々の市販基材上に適用し、実施例1~8に記載したように試験した。結果を表V aに示す。比較例A~Gにおいて、これらの基材は、

39部の $C_8F_{17}SO_2N(CH_3)C_2H_4OCOCH=CH_2$



10部の $C_8H_9OCOCH=CH_2$

の反応生成物であり、実施例14～20のように1, 1, 1-トリ
フルオロエタン中0, 7%固体として与えられたフルオロケミカルウ
レタンアクリレートポリマーにより処理された。処理された基
材は実施例14～20のように試験された。結果を表Vbに示す。

表V a

実施例	基材	OR	WR	SR	AOR	ADS
14	アクリル	6	3	50	5	3
15	ポリエステル	6	3	50	6	3.5
16	ビスコース	6	3	70	5	3.5
17	ポリエステル/綿	8	4+	50	2	3
18	ビスコース/綿	5	3	70	2	2
19	Goblin I	5	4	70	3	2.5
20	Goblin II	5	4	70	4	3.5

表V b

比較例	基材	OR	WR	SR	AOR	ADS
A	アクリル	5	5	75	5	3
B	ポリエステル	4	7	70	3	2
C	ビスコース	5	6	75	4	2

(Kool aid)	8	7	7	8	6
バター	7.5	7	7	6	7
マヨネーズ	7.5	6	8	8	8
DMO	8	6	8	6	7
からし	8	7	7	8	6
ケチャップ	8	8	8	8	8
カレー	6	3	6	8	3
チョコレート	8	7	8	8	

表V i b

実施例	26	27	28	29	30
布帛	綿/	綿/ポリ	綿/ビス	Goblin	Goblin
汚染物	アクリル	エステル	コース	I	II
ワイン	6	8	4	8	8
コーヒー	7	7	4	8	8
シー(Thee)	7	8	7	8	6
ジュース	8	8	7	8	8
コーラ	8	8	7	8	8
クールエード					
(Kool aid)	7	8	5	7	8
バター	8	7	8	8	6.5
マヨネーズ	8	7	8	8	8
DMO	6	4	3	6	3
からし	8	7	8	8	7.5
ケチャップ	8	7	8	8	8
カレー	8	6	2	5	6
チョコレート	8	7	7	8	7

D	ポリエステル/綿	2	3	50	0	1
E	ビスコース/綿	4	10	70	3	2
F	Goblin I	4	5	70	3	2.5
G	Goblin II	3	4	75	1	2

実施例21～30および比較例H～Q

撥油性、撥水性および耐乾燥汚染性の他に室内装飾品処理の重要な特徴は、その「汚染物開放」特性である。処理された室内装飾材料布帛の場合、汚染物が容易に除去されることができれば非常に有利である。

汚染物開放特性を評価するために、実施例21～30では10種の異なる室内装飾材布帛を実施例5の組成物(表1参照)により実施例1～8のように処理した。これらの処理された布帛を、それから13種の異なる種類の汚染物(油性、水性およびビスコース汚染剤)で汚染させた。汚染物開放性の結果を表V i aおよびV i bに示す。

表V i a

実施例	21	22	23	24	25
布帛	コットン	コットン		ポリ	ビス
汚染物	バイル	フラット	アクリル	エステル	コース
ワイン	8	7	7	8	8
コーヒー	8	8	8	8	7.5
シー(Thee)	8	8	8	8	6.5
ジュース	8	8	8	8	8
コーラ	8	8	8	8	8
クールエード					

表V i i a

比較例	H	I	J	K	L
布帛	コットン	コットン		ポリ	ビス
汚染物	バイル	フラット	アクリル	エステル	コース
ワイン	5	3	3	6	2
コーヒー	8	6	3	8	4
シー(Thee)	6	4	5	8	3.5
ジュース	6	8	4	8	7
コーラ	8	8	7	8	7
クールエード					
(Kool aid)	7	3	6	7	1
バター	6	7	7	7	3
マヨネーズ	6	8	8	8	7
DMO	3	2	2	3	1
からし	3	3	3	7	4
ケチャップ	3	4	4	8	6
カレー	2	2	2	5	1
チョコレート	2	3	5	5	

表V i i b

比較例	M	N	O	P	Q
布帛	綿/	綿/ポリ	綿/ビス	Goblin	Goblin
汚染物	アクリル	エステル	コース	I	II
ワイン	6	1	4	7	6
コーヒー	7	4	4	7	8

シー(See)	8	1	7	8	6
ジュース	8	8	7	8	6
コーラ	8	7	7	8	8
クールエード					
(Kool aid)	6	7	5	6	8
バター	6	1	8	6	6
マヨネーズ	8	6	8	8	7
DMO	2	1	3	2	3
からし	3	6	8	3	7
ケチャップ	3	7	8	3	6
カレー	2	4	2	2	3
チョコレート	2	3	7	5	3

実施例 31 および比較例 R ~ S

本発明の組成物を通常の歩行の下で、一定の試験面積で試験した。
表 V I I I に本発明の組成物により処理した羊毛布帛 (520 g / m²) の「ウォークオン」の結果を示し、耐汚染耐擦なし (比較例 R)、処理なし (比較例 S) を示す。

表 V I I I		W O S	
実施例・比較例	処理組成物		
31	5.8 成分 A		
	5 成分 B		
	25 PM		
	10 P n B		
	54.2 水	5	
R	8.3 成分 A		

32	5	4	70	4	3
U	0	0	0	0	2

表 I X c (羊毛)					
実施例	OR	WR	SR	AOR	ADS
T	3	3	70	3	1
32	6	3	70	5	2
U	0	0	0	0	1

表 I X a、I X b および I X c から、本発明の組成物が綿および羊毛布帛上で、米国特許第 4,681,790 号の組成物より優れた性能を有することを示す。

実施例 33 および 34

表 X に示すように、市販のポリオキシアルキレン化合物を本発明の組成物中で評価した。

表 X				
実施例	成分 A	成分 B		
	フルオロケミカル	耐汚染性	樹脂	有機溶剤
33	5.8 Zonyl 7910*		5	25 BC
34	5.8 AG-780**		5	50 P n B

*Zonyl 7910 はポリオキシアルキレン部分を含むフルオロケミカルポリウレタン (DuPont より入手可能)

**AG-780 は米国特許第 3,920,814 号によるフルオロ脂肪族含有ポ

25 PM	
10 P n B	
56.7 水	3 ~ 4
S 処理なし	3

乾燥汚染等級 5 は、歩行を受けなかった布帛に比較して汚染物の増加がないことを示す。

実施例 32 および比較例 T ~ U

コットンフラット、コットンバイルおよび羊毛布帛を、本発明の実施例 8 の組成物 (実施例 32) および米国特許第 4,681,790 号 (Pong) の実施例 10 (比較例 T) を用いて実施例 1 ~ 8 のように処理し、試験した。比較例 U では、布帛は処理しなかった。コットンフラット、コットンバイルおよび羊毛の結果を表 I X a、I X b および I X c にそれぞれ示す。

表 I X a (コットンフラット)					
実施例/比較例	OR	WR	SR	AOR	ADS
T	3	0	0	1	3
32	6	8	50	5	4
U	0	0	0	0	2

表 I X b (コットンバイル)					
実施例/比較例	OR	WR	SR	AOR	ADS
T	2	1 +	50	1	3

リオキシアルキレン化合物 (Asahi Glass より入手可能)

組成物は実施例 1 ~ 8 に記載のように布帛に適用した。結果を表 X I a、X I b および X I c に示す。

表 X I a (コットンフラット)					
実施例	OR	WR	SR	AOR	ADS
33	2	3	50	2	4
34	5	2	0	4	3

表 X I b (コットンバイル)					
実施例	OR	WR	SR	AOR	ADS
33	1	1	50	0	3
34	4	2	70	3	3

表 X I c (羊毛)					
実施例	OR	WR	SR	AOR	ADS
33	7	2	70	4	3
34	6	2	70	4	3

本発明の種々の改善および変更は本発明の範囲を逸脱することなく当業者に明らかであろう。

國 聯 調 查 報 告

PCT/US 92/05531

1. CLAIMS/PROOF OF SUBJECT MATTER (If several examinations require facts, indicate page) <small>(applicant to inventors) 7 pages Classification (IPC) or (to later) National Classification and IPC</small> <small>(applicant to examiner)</small>			
Int.Cl. 5	D06M15/277; D06M15/423;	D06M15/53; D06M11/45;	D06M15/233; D06M11/79; D06M15/263 D06M15/05
B. PRIOR ART SEARCHED			
Minimum Documentation 3 pages ¹			
Classification System	Classification 3 pages		
Int.Cl. 5	D06M		
Documentation Searched other than Minimum Documentation <small>(in the Event that such Document is not listed in the Field Inspection)</small>			
B. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ²			
Document	Character of Document, with indication, where appropriate, of the relevant passages in	Related to Class No. ^{3,4}	
Y	EP.A.0 312 864 (ASAHI GLASS COMPANY LTD.) 26 April 1989 see page 4, line 25 - line 47; claims; examples c US.A. 4 859 764 (NAKAWA TARASHIGE ET AL) cited in the application	1-14	
Y	EP.A.0 329 899 (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 30 August 1989 see page 4, line 10 - line 11; claims	1-14	
Y	US.A. 3 960 369 (WILLIAM JOHN CHAMBERS) 24 February 1976 see the whole document	1-14	
A	US.A. 4 560 487 (ROBERT W. BRINKLEY) 24 December 1985 see the whole document	1	
-/-			
¹ Special categories of cited documents: a) ¹ ² ² ³ ⁴ ⁵ ⁶ ⁷ ⁸ ⁹ ¹⁰ ¹¹ ¹² ¹³ ¹⁴ ¹⁵ ¹⁶ ¹⁷ ¹⁸ ¹⁹ ²⁰ ²¹ ²² ²³ ²⁴ ²⁵ ²⁶ ²⁷ ²⁸ ²⁹ ³⁰ ³¹ ³² ³³ ³⁴ ³⁵ ³⁶ ³⁷ ³⁸ ³⁹ ⁴⁰ ⁴¹ ⁴² ⁴³ ⁴⁴ ⁴⁵ ⁴⁶ ⁴⁷ ⁴⁸ ⁴⁹ ⁵⁰ ⁵¹ ⁵² ⁵³ ⁵⁴ ⁵⁵ ⁵⁶ ⁵⁷ ⁵⁸ ⁵⁹ ⁶⁰ ⁶¹ ⁶² ⁶³ ⁶⁴ ⁶⁵ ⁶⁶ ⁶⁷ ⁶⁸ ⁶⁹ ⁷⁰ ⁷¹ ⁷² ⁷³ ⁷⁴ ⁷⁵ ⁷⁶ ⁷⁷ ⁷⁸ ⁷⁹ ⁸⁰ ⁸¹ ⁸² ⁸³ ⁸⁴ ⁸⁵ ⁸⁶ ⁸⁷ ⁸⁸ ⁸⁹ ⁹⁰ ⁹¹ ⁹² ⁹³ ⁹⁴ ⁹⁵ ⁹⁶ ⁹⁷ ⁹⁸ ⁹⁹ ¹⁰⁰ ¹⁰¹ ¹⁰² ¹⁰³ ¹⁰⁴ ¹⁰⁵ ¹⁰⁶ ¹⁰⁷ ¹⁰⁸ ¹⁰⁹ ¹¹⁰ ¹¹¹ ¹¹² ¹¹³ ¹¹⁴ ¹¹⁵ ¹¹⁶ ¹¹⁷ ¹¹⁸ ¹¹⁹ ¹²⁰ ¹²¹ ¹²² ¹²³ ¹²⁴ ¹²⁵ ¹²⁶ ¹²⁷ ¹²⁸ ¹²⁹ ¹³⁰ ¹³¹ ¹³² ¹³³ ¹³⁴ ¹³⁵ ¹³⁶ ¹³⁷ ¹³⁸ ¹³⁹ ¹⁴⁰ ¹⁴¹ ¹⁴² ¹⁴³ ¹⁴⁴ ¹⁴⁵ ¹⁴⁶ ¹⁴⁷ ¹⁴⁸ ¹⁴⁹ ¹⁵⁰ ¹⁵¹ ¹⁵² ¹⁵³ ¹⁵⁴ ¹⁵⁵ ¹⁵⁶ ¹⁵⁷ ¹⁵⁸ ¹⁵⁹ ¹⁶⁰ ¹⁶¹ ¹⁶² ¹⁶³ ¹⁶⁴ ¹⁶⁵ ¹⁶⁶ ¹⁶⁷ ¹⁶⁸ ¹⁶⁹ ¹⁷⁰ ¹⁷¹ ¹⁷² ¹⁷³ ¹⁷⁴ ¹⁷⁵ ¹⁷⁶ ¹⁷⁷ ¹⁷⁸ ¹⁷⁹ ¹⁸⁰ ¹⁸¹ ¹⁸² ¹⁸³ ¹⁸⁴ ¹⁸⁵ ¹⁸⁶ ¹⁸⁷ ¹⁸⁸ ¹⁸⁹ ¹⁹⁰ ¹⁹¹ ¹⁹² ¹⁹³ ¹⁹⁴ ¹⁹⁵ ¹⁹⁶ ¹⁹⁷ ¹⁹⁸ ¹⁹⁹ ²⁰⁰ ²⁰¹ ²⁰² ²⁰³ ²⁰⁴ ²⁰⁵ ²⁰⁶ ²⁰⁷ ²⁰⁸ ²⁰⁹ ²¹⁰ ²¹¹ ²¹² ²¹³ ²¹⁴ ²¹⁵ ²¹⁶ ²¹⁷ ²¹⁸ ²¹⁹ ²²⁰ ²²¹ ²²² ²²³ ²²⁴ ²²⁵ ²²⁶ ²²⁷ ²²⁸ ²²⁹ ²³⁰ ²³¹ ²³² ²³³ ²³⁴ ²³⁵ ²³⁶ ²³⁷ ²³⁸ ²³⁹ ²⁴⁰ ²⁴¹ ²⁴² ²⁴³ ²⁴⁴ ²⁴⁵ ²⁴⁶ ²⁴⁷ ²⁴⁸ ²⁴⁹ ²⁵⁰ ²⁵¹ ²⁵² ²⁵³ ²⁵⁴ ²⁵⁵ ²⁵⁶ ²⁵⁷ ²⁵⁸ ²⁵⁹ ²⁶⁰ ²⁶¹ ²⁶² ²⁶³ ²⁶⁴ ²⁶⁵ ²⁶⁶ ²⁶⁷ ²⁶⁸ ²⁶⁹ ²⁷⁰ ²⁷¹ ²⁷² ²⁷³ ²⁷⁴ ²⁷⁵ ²⁷⁶ ²⁷⁷ ²⁷⁸ ²⁷⁹ ²⁸⁰ ²⁸¹ ²⁸² ²⁸³ ²⁸⁴ ²⁸⁵ ²⁸⁶ ²⁸⁷ ²⁸⁸ ²⁸⁹ ²⁹⁰ ²⁹¹ ²⁹² ²⁹³ ²⁹⁴ ²⁹⁵ ²⁹⁶ ²⁹⁷ ²⁹⁸ ²⁹⁹ ³⁰⁰ ³⁰¹ ³⁰² ³⁰³ ³⁰⁴ ³⁰⁵ ³⁰⁶ ³⁰⁷ ³⁰⁸ ³⁰⁹ ³¹⁰ ³¹¹ ³¹² ³¹³ ³¹⁴ ³¹⁵ ³¹⁶ ³¹⁷ ³¹⁸ ³¹⁹ ³²⁰ ³²¹ ³²² ³²³ ³²⁴ ³²⁵ ³²⁶ ³²⁷ ³²⁸ ³²⁹ ³³⁰ ³³¹ ³³² ³³³ ³³⁴ ³³⁵ ³³⁶ ³³⁷ ³³⁸ ³³⁹ ³⁴⁰ ³⁴¹ ³⁴² ³⁴³ ³⁴⁴ ³⁴⁵ ³⁴⁶ ³⁴⁷ ³⁴⁸ ³⁴⁹ ³⁵⁰ ³⁵¹ ³⁵² ³⁵³ ³⁵⁴ ³⁵⁵ ³⁵⁶ ³⁵⁷ ³⁵⁸ ³⁵⁹ ³⁶⁰ ³⁶¹ ³⁶² ³⁶³ ³⁶⁴ ³⁶⁵ ³⁶⁶ <			

EL DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	(CONTINUED FROM THE SECOND SHEET)
--	-----------------------------------

PCT/US 92/05531

B. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		(CONTINUED FROM THE SECOND SHEET)	
Category	Checked if Document, not indicated, where appropriate, if the relevant passage		Referred to Chief of Mission
A	EP A.O 016 658 (NEWSAMTO COMPANY) 1 October 1980 see the whole document ----		1
A	EP A.O 195 323 (DAIKIN INDUSTRIES LTD.) 24 September 1986 see the whole document -----		1

圖 照 圖 表 報 告

US 9205531
SA 62054

The source lists the patent family numbers relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The numbers are all numbered in the European Patent Office EPO file as The European Patent Office is to use any funds for these documents which are merely given for the purpose of information. 20/10/92

Form document used in source report	Publication date	Form body number(s)	Publication date
EP-A-0312964	26-04-89	JP-A- AU-A- US-A-	1108290 2404188 4859754 25-04-89 20-04-89 22-08-89
EP-A-0329899	30-08-89	AU-A- JP-A- US-A-	2708988 2138365 5001004 15-05-89 28-05-90 19-03-91
US-A-3940359	24-02-76	None	
US-A-4560487	24-12-85	None	
EP-A-0016658	01-10-80	CA-A- JP-A- US-A-	1170384 55132768 4217859 03-07-84 15-10-80 02-02-82
EP-A-0198323	24-09-86	JP-B- JP-A- US-A-	4003788 82007782 4695488 24-01-92 14-01-87 22-09-87

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ³	識別記号	庁内整理番号	F I
D 2 1 H 19/20			

(72) 発明者 アレワート, キャシー
 アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427,
 セントポール, ポスト オフィス ボック
 ス 33427

(72) 発明者 コッペンズ, ダーク
 アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427,
 セントポール, ポスト オフィス ボック
 ス 33427

【公報種別】特許法第17条第1項及び特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第5区分

【発行日】平成12年1月18日(2000.1.18)

【公表番号】特表平6-509146

【公表日】平成6年10月13日(1994.10.13)

【年通号数】

【出願番号】特願平5-502300

【国際特許分類第7版】

D06M 15/277
C08L 33/14
71/02
C09K 3/18 102
D21H 19/20

【F I】

D06M 15/277
C08L 33/14
71/02
C09K 3/18 102
D21H 19/20 A

手 続 補 正 書

平成11年8月25日

特許庁長官 伊藤山 隆 志 殿

1. 事件の表示

平成5年特許第502300号

2. 補正をする者

名 義 ミネソタ マイニング アンド マニファクチャリング
カンパニー

3. 代理人

住 所 〒105-8423 東京都港区虎ノ門三丁目1番1号 虎ノ門17ビル

貴州特許法律事務所 電話 03-5475-1500

氏 名 田 村 浩 二 氏 名 石 田 敏 夫

4. 補正対象の項目

明細書および請求の範囲

5. 補正対象の項目

明細書および請求の範囲

6. 補正の内容

1) 1) 実施形態を頁第7～11行目に「a) 0.2～30重量%の…炭素繊維」とあるのを、「木炭または水分炭素の、一つ以上の一価のフルオロ脂肪族基および一つ以上のポリ(オキシアルキレン)部分を含むフルオロ脂肪族基含有ポリ(オキシアルキレン)化合物、または、このようなポリ(オキシアルキレン)化合物の混合物を含む組成物であって、前記フルオロ脂肪族基およびポリ(オキシアルキレン)部分はヘテロ原子含有基もしくは有酸素基またはこのような基の組み合わせにより結合されている化合物または組成物、0.3～30重量%、b) 固体で、不粘性で、水溶性または水分散性の樹脂組成物であって、炭素繊維の乾燥時に基材を不粘性で固着性にすることができるとする炭素繊維、0.3～30重量%

炭素繊維)部分はヘテロ原子含有基もしくは有酸素基またはこのような基の組み合わせにより結合されている化合物または組成物、0.3～30重量%、

b) 固体で、不粘性で、水溶性または水分散性の樹脂組成物であって、炭素繊維の乾燥時に基材を不粘性で固着性にすることができるとする炭素繊維、0.3～30重量%

2) 明細書第6頁第1行目に「(E-1)」、「(E-2)」、「(E-3)」とあるのを「(E-1)」、「(E-2)」、「(E-3)」と補正します。

3) 明細書第7頁第12行目に「(E-1)」とあるのを「別表」と補正します。

4) 明細書第7頁第3～4行目および第14～15行目に「(E-1)」とあるのを「(E-1)」と補正します。

5) 明細書第7頁第26行目に「炭素繊維」とあるのを「炭素繊維」と補正します。

6) 請求の範囲を別紙の通り補正します。

7. 補正の理由

請求の範囲

1頁



第4章 第2次の展開

1. 撥水および親油性、耐汚染性並びに耐乾燥汚染性を被覆材料に付与するた
めの水性処理組成物であって、前記組成物は、

a) 水溶性または水分散性の、一つ以上の一面のフルオロ樹脂被覆および一つ以上のポリ(オキシアルキレン)部分を含むフルオロ樹脂系含有ポリ(オキシアルキレン)化合物、または、このようなポリ(オキシアルキレン)化合物の混合物を含む組成物であって、前記フルオロ樹脂被覆およびポリ(オキシアルキレン)部分がヘテロ原子含有基もしくは有機結晶基またはこのような基の組み合わせにより組合せられているような化合物または組成物、0.3~30重量%、および、

b) 固体で、不粘着性で、水溶性または水分散性の脂肪族炭素であって、組成物の乾燥時に基材に不粘着性で耐汚染性にすることができるような耐汚染剤、0.3~30重量%、および、

c) 水、
を含み、且し、成分(a)の成分(b)に対する比は1:20~20:1であるよう
な組成物。

2. 60重量%以下の少なくとも一種の有機上許容できる水混和性有機溶剤を含む請求項1に記載の処置組成物。

3. フルオロ脂肪族基含有ポリ（オキシアルキレン）化合物が、一般式、

$$(R_1) \rightarrow (N^2), 2^{\circ} B) , \quad 1)$$
$$[(E, \gamma), \mathfrak{g}] \cong [(R^3, T^*B), \mathfrak{g}]. \quad (11)$$

（五）中、

R_1 はフルオロ脂肪族基であり、

とに、R₁、R₂およびR₃は、部分を共有結合で結合している結合面であり、R₄は、ポリ(オキシアルキレン)部分であって、R₁は $\gamma \sim 4$ 個の酸素原子を有するオキシアルキレン基であり、 γ は少なくとも4、好ましくは15~125であり、130以上である整数(上式が環状の化合物の式である場合)または(上式が混合剤の式である場合)であり、

B は水素原子または一価の金属有機基であり、

B' は B または原子価結合であり、但し、少なくとも一つの B' は Z に結合した

X' 基を別の Z と相互結合する原子価結合であり、

Z' は B または B' および R' を共有結合で結合している結合部であり、

k は少なくとも 1 の整数または数であり、25 以上になることができ、

1は少なくとも1の整数または数であり、50以上になることができ、

wは1より大きい整数または数であり、30以上になることができる。）

を育する請求項：に記載の燃焼組成物。

4. フルオロ脂肪族基含有ポリ(オキシアルキレン)化合物が、~20個の炭素原子を有するフルオロアルキル基を含む請求項1に記載の組成物。

る。ポリ(オキシアルヤレン)化合物が4~150個のエチレンおよび/またはプロピレン基を含む球状項に配位の処理生成物。

C. 前記より（オキシアルキレン）化合物が

$$(B) C, F, SO_2, (CH_3)_2C, N, DClCH \rightarrow CH_2$$

(b) $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{10}\text{H}$ 25.2 g,

$$(c) \text{ (E}_x\text{ - C(CH}_3\text{)COO(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_x\text{)OC(CH}_3\text{)=CH}_2$$

のポリマーである請求項１に記載の処理組成物、

7. a : (b + c) の重量比が 1 : 1 であり、b : c が 3 : 1 である請求項 1 に記載の処理生成物。

8. 水質と生育環境が低い毒性および引水に伴い適用後に除去されるように適切な暴発速度を有する噴水項2に記載の処理粗末物。

8. 水混和性有機溶媒がアルコール、水混和性エーテル、グリコールエーテル、モノアルキルエーテル、エチレングリコールもしくはプロピレングリコールの低級エステル、およびそれらの混合物である溶媒項2に記載の処理組成物。

13. 前荷焼成が、良いポリマー樹脂、スチレン-無水マレイン酸ポリマーおよびその塩、コロイドアルミナ、シリカコロイド溶液、ポリビニルピロリドン、ポリアクリレート/アクリル酸ポリマー、ビニルアセタート/無水マレイン酸ポリマー、カルボキシメチルセルロース、カルビニルセルを含むおよび水溶性メタミンキラルシデキチ化合物を含む請求項1に記載の処置受容体。

11、基材に耐水および耐油性、耐汚染性並びに耐乾熱汚染性を提供する方法であつて、(A)前記基材を請求項1に記載の水性樹脂溶液に浸漬すること、お

よび(わ)処理された基材を周囲温度にて乾燥させることの工程を含む方法。

12. 跡記基材が織物・布帛、カーペット、コンクリート、紙、皮革または木片である調査項目に記述の方法。

13. 雨水および油性、耐汚染性及び耐乾油汚染性を有する処理された基材
 であって、前記基材上に請求項1に記載の組成物のコーティングを含む基材。

14. 基材が織物・布帛、カーペット、コンクリート、紙、皮革または木材である
鋼床項13に記載の処理された落付。